

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

①⑫ Off nl gungsschrift
①⑪ DE 3807 909 A 1

⑤① Int. Cl. 4:

G 02 F 1/133

G 09 F 9/35

C 09 K 19/30

C 09 K 19/20

②① Aktenzeichen: P 38 07 909.7

②② Anmeld tag: 10. 3. 88

④③ Offenlegungstag: 21. 9. 89

Stördeneig...

DE 3807 909 A 1

⑦① Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:

Weber, Georg, 6106 Erzhausen, DE; Geelhaar, Thomas, Dr., 6500 Mainz, DE; Reiffenrath, Volker, 6101 Roßdorf, DE; Hittich, Reinhard, Dr., 6101 Modautal, DE

⑤④ Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelement

Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelemente mit besonders kurzen Schaltzeiten insbesondere bei tiefen Temperaturen werden dadurch erhalten, daß die nematische Flüssigkristallzusammensetzung folgenden Bedingungen genügt:

- nematischer Phasenbereich von mindestens 60° C,

- Viskosität von 40 mPa · s oder darunter, und

- dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

Vorzugsweise werden 1,4-disubstituierte 2,3-Difluorbenzolverbindungen eingesetzt.

DE 3807 909 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelement mit

- 5 — zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Verbindungen, mindestens einen chiralen Dotierstoff und mindestens einen pleochroitischen Farbstoff,
- 10 — Elektrodenschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen auf den Innenseiten der Trägerplatten, wobei bei Anlegung eines dielektrischen Feldes die Flüssigkristallmischung von einer homöotropen in eine schraubenförmige Struktur übergeht und die Achse der Schraube dazu neigt, sich senkrecht zu den Trägerplatten auszurichten, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Flüssigkristallmischung folgenden Bedingungen genügt:
- 15 — nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C,
- Viskosität von 40 mPa · s oder darunter, und
- dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelemente (GH-Anzeigeelemente) gemäß des Oberbegriffs sind bekannt, z. B. aus DE 28 26 440 und DE 28 35 863.

- 20 Derartige GH-Anzeigeelemente zeichnen sich im Vergleich zu Standard-TN-Anzeigeelementen durch eine wesentlich größere Helligkeit aus, was insbesondere auf das Fehlen von Polarisationsfolien zurückzuführen ist. Von besonderem Interesse sind GH-Anzeigeelemente mit sehr kurzen Schaltzeiten, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen. Zur Erzielung von kurzen Schaltzeiten wurden bisher insbesondere niedrigviskose Zusätze verwendet. Die erzielten Schaltzeiten waren jedoch nicht für jede Anwendung ausreichend und insbesondere bei tiefen Temperaturen zu groß. Weiterhin waren die bisherigen Guest-Host-Systeme nur für einen eingeschränkten Temperaturbereich (Indoor-Anwendung) geeignet, da sie im Vergleich zum Host-Material eine
- 25 deutlich erhöhte Viskosität aufwiesen. In zunehmendem Maße wird heute jedoch ein sehr breiter Temperaturbereich (Outdoor-Anwendung) gefordert, der Guest-Host-Systeme voraussetzt, die gerade bei sehr tiefen Temperaturen noch betrieben werden können.

- 30 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach GH-Anzeigeelementen mit sehr kurzen Schaltzeiten bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, hoher Kennliniensteilheit und niedriger Schwellenspannung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, GH-Anzeigeelemente bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und gleichzeitig sehr kurze Schaltzeiten aufweisen.

- 35 Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in diesen Anzeigeelementen nematische Flüssigkristallmischungen verwendet, die folgenden Bedingungen genügen:

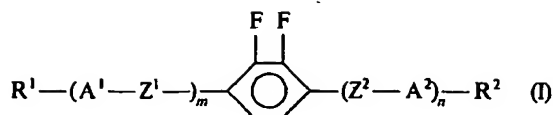
- nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C,
- Viskosität von 40 mPa · s oder darunter, und
- dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

40 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelement mit

- zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Verbindungen, mindestens einen chiralen Dotierstoff
- 45 und mindestens einen pleochroitischen Farbstoff,
- Elektrodenschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen auf den Innenseiten der Trägerplatten, wobei bei Anlegung eines dielektrischen Feldes die Flüssigkristallmischung von einer homöotropen in eine schraubenförmige Struktur übergeht und die Achse der Schraube dazu neigt, sich senkrecht zu den Trägerplatten auszurichten, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Flüssigkristallmischung folgenden Bedingungen genügt:
- 50 — nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C,
- Viskosität von 40 mPa · s oder darunter, und
- dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

55 Gegenstand der Erfindung sind ferner GH-Anzeigeelemente, die folgenden Bedingungen genügen:

- Anteil des (der) chiralen Dotierstoffe(s) ist kleiner als die Menge, bei welcher in Abwesenheit eines elektrischen Feldes in der Flüssigkristallmischung eine spontane Ausbildung einer schraubenförmigen Struktur auftritt.
- 60 — Anteil des (der) chiralen Dotierstoffe(s) ist so gewählt, daß die Steigung der schraubenförmigen Struktur nicht wesentlich kleiner ist als die Schichtdicke der Flüssigkristallmischung.
- Dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ ist kleiner oder gleich -2 .
- Flüssigkristallmischung enthält mindestens eine 1,4-disubstituierte 2,3-Difluorbenzolverbindung.
- 65 Die 2,3-Difluorbenzolverbindung enthält eine 4-substituierte 2,3-Difluorphenoxy-Gruppe.
- Die 2,3-Difluorbenzolverbindung ist eine Verbindung der Formel I,



5

worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann, einer der Reste R^1 und R^2 auch F, Cl, CN, NCS, CF_3 oder OCF_3 ,

10

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{S}-$ ersetzt sein können,

b) 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

15

c) Rest aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen und 1,4-Cyclohexenylen,

wobei die Reste b) durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können,

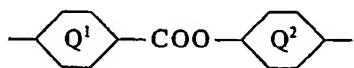
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung,

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, und

20

$(m + n)$ 1, 2 oder 3 bedeutet.

Die Flüssigkristallmischung enthält mindestens eine flüssigkristalline Verbindung mit dem Strukturelement,

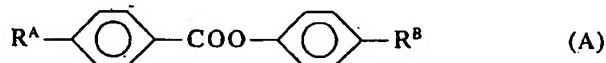


25

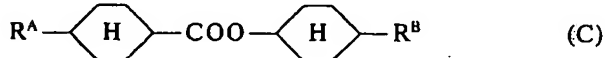
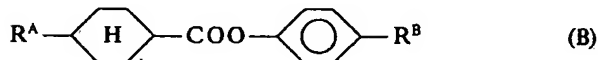
worin Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Q^1 und Q^2 2,3-Difluorphenylen ist.

30

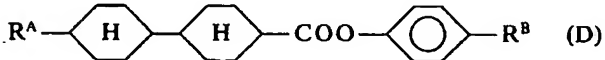
Die Flüssigkristallmischung enthält mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln A bis G:



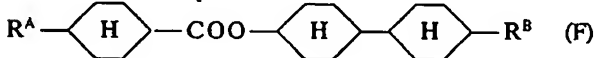
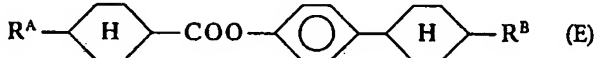
35



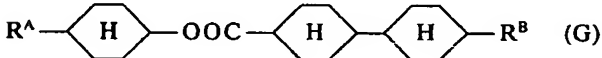
40



45



50



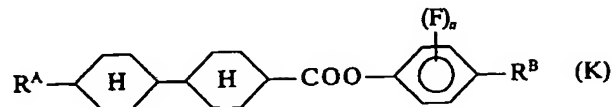
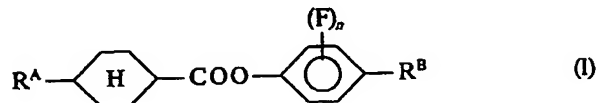
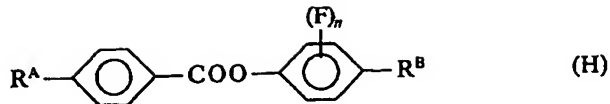
55

worin R^A und R^B jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann.

Die Flüssigkristallmischung enthält mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln H bis K:

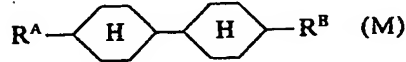
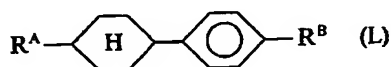
60

65



worin n 1 oder 2 ist, im Falle $n = 2$ die beiden Fluoratome benachbart sind und R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

Die Flüssigkristallmischung enthält mindestens eine Verbindung der folgenden Formeln L und M:



worin R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung entsprechender Anzeigeelemente, wobei man eine nematische Flüssigkristallmischung in die Zelle einfüllt, die folgenden Bedingungen genügt:

- nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C ,
- Viskosität von $40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ oder darunter, und
- dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich auch entsprechende Flüssigkristallmischungen zur Verwendung in GH-Anzeigeelementen.

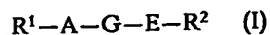
Die einzelnen Verbindungen der Formeln I und A bis M, die in den erfindungsgemäßen GH-Anzeigeelementen verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäß verwendbare Flüssigkristallmischungen enthalten vorzugsweise 5–90%, insbesondere 10–70% an Verbindungen der Formel I. Sie enthalten insgesamt vorzugsweise 10–30, insbesondere 12–20 Komponenten.

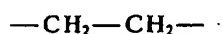
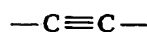
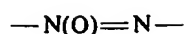
Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelemente umfassen insbesondere solche mit niedriger Viskosität, die sich vorzugsweise für Outdoor-Anwendungen eignen.

Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelemente setzen sich aus einem für den jeweiligen Anwendungsbereich geeigneten Host-Material, mindestens zwei pleochroitischen Farbstoffen und mindestens einem chiralen Dotierstoff zusammen.

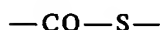
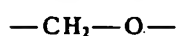
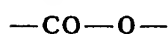
Die Zusammensetzung des Host-Materials ist an sich nicht kritisch, soweit es den geforderten Bedingungen genügt und z. B. Komponenten der Formel I und/oder A bis M enthält. Prinzipiell können Mischungen aus allen bekannten Flüssigkristallmaterialien verwendet werden. Die wichtigsten als Bestandteile derartiger Host-Mischungen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel I charakterisieren,



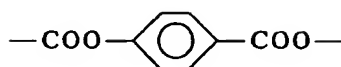
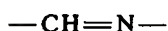
worin A und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, Bicyclooctansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



5



10



15

oder eine C—C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder CN,

R³ und R⁴ H, Halogen, vorzugsweise Chlor oder Fluor, oder CN und

R¹ und R² Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

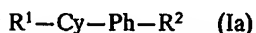
20

In den Verbindungen der Formel I können die 1,4-disubstituierten Benzolringe durch bei Flüssigkristallmaterialien übliche laterale Gruppen substituiert sein. Die trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanringe können in 1- oder 4-Stellung durch bei Flüssigkristallmaterialien übliche axiale Gruppen substituiert sein.

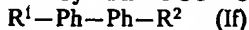
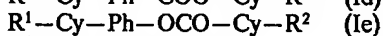
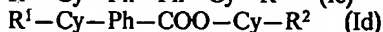
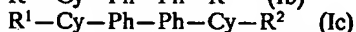
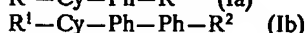
Bei den meisten dieser Verbindungen sind R¹ und R² von einander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle können nach üblichen Standardmethoden hergestellt werden.

25

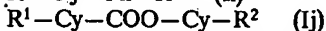
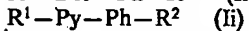
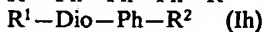
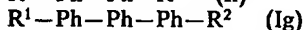
Vorzugsweise werden als Bestandteile der Host-Mischungen Verbindungen der Formeln Ia bis Im



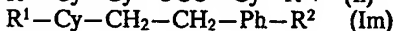
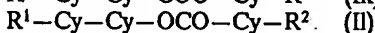
30



35



40



verwendet, worin Ph eine 1,4-Phenylgruppe, Cy eine 1,4-Cyclohexylgruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Py eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe bedeuten und R₁ und R₂ die angegebene Bedeutung haben.

45

Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme enthalten weiterhin mindestens zwei, bevorzugt 3 bis 5 pleochroitische Farbstoffe. Prinzipiell können als Farbstoffe alle für Guest-Host-Mischungen geeigneten pleochroitischen Farbstoffe verwendet werden. Die wichtigsten dieser Farbstoffe gehören den Klassen der Anthrachinon-, Naphthochinon-, Azo-, Indigo-, und/oder Perylen-Farbstoffe an.

Diese sind in reicher Vielfalt in der Literatur beschrieben. Der Fachmann kann sich die für den jeweiligen Anwendungszweck am besten geeigneten Farbstoffe ohne Schwierigkeiten herausuchen. So sind z. B. Anthrachinonfarbstoffe beschrieben in EP 34 832, EP 44 893, EP 48 583, EP 54 217, EP 56 492, EP 59 036, GB 20 65 158, GB 20 65 695, GB 20 81 736, GB 20 82 196, GB 20 94 822, GB 20 94 825, JP-OS 55-123 673, DE 30 17 877, DE 30 40 102, DE 31 15 147, DE 31 15 762, DE 31 50 803 und DE 32 01 120, Naphthochinonfarbstoffe beschrieben in DE 31 26 108 und 32 02 761, Azofarbstoffe in EP 43 904, DE 31 23 519, PCT WO 82/2054, GB 20 79 770, JP-OS 56-57 850, JP-OS 56-104 984, US 4,308,161, US 4,308,162, US 4,340,973, T. Uchida, C. Shishido, H. Seki und M. Wada: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 39—52 (1977) und H. Seki, C. Shishido, S. Yasui und T. Uchida: Jpn. J. Appl. Phys. 21, 191—192 (1982) und Perylene beschrieben in EP 60 895, EP 68 427 und PCT WO 8/1191.

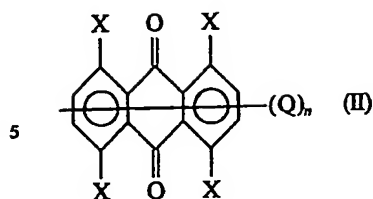
55

Nachfolgend sind aus diesen Farbstoffklassen einige Gruppen noch detaillierter angegeben:

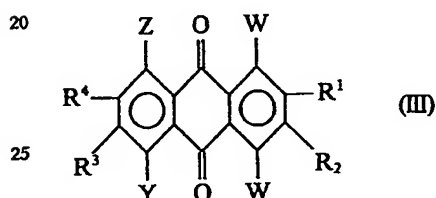
a) Anthrachinonfarbstoffe mit S-Alkyl-, S-Cycloalkyl- und/oder S-Aryl-Gruppen, beispielsweise der Formel II

60

65



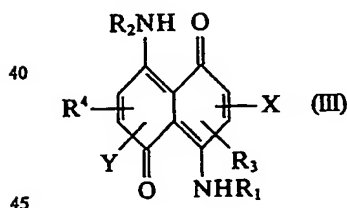
- 10 worin
 Q NH₂, OH, Alkyl, Aryl, NO₂ oder Halogen und
 n 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,
 X jeweils H, SR, NZ, Z₂ oder Q,
 R jeweils Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl und
 15 Z¹ und Z² jeweils H, Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeuten (bekannt sind derartige Farbstoffe z. B. aus EP
 00 59 036), und
 b) Anthrachinonfarbstoffe mit substituierten Phenyl- und/oder Cyclohexylgruppen, beispielsweise der For-
 mel III



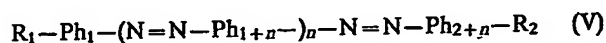
- 30 worin W, X, Y und Z Wasserstoff, NH₂, OH, NHCH₃ oder NHC₂H₅ bedeuten und einer oder zwei der Reste R₁,
 R₂, R₃ und R₄ eine Gruppe der Teilformeln

—PH—R, —PH—OR, —Cy—R, —Ph—Cy—R oder —Cy—Cy—R

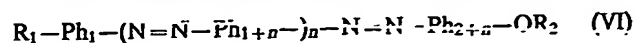
- und die anderen Wasserstoff bedeuten, wobei R eine Alkylgruppe mit 1—12 Kohlenstoffatomen ist (bekannt
 35 sind derartige Farbstoffe z. B. aus DE 30 40 102) und
 c) Naphthochinonfarbstoffe, beispielsweise der Formel IV



- worin
 X und Y gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl mit bis zu 8 C-Atomen oder eine zyklische Gruppe Z,
 50 Z — Ph—R, —Ph—Ph—R,
 —Cy—R, —Cy—Cy—R,
 —Ph—Cy—R oder —Cy—Ph—R und
 R Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen bedeuten (bekannt sind
 derartige Farbstoffe z. B. aus DE 31 26 108);
 55 d) Azofarbstoffe, beispielsweise der Formel V



- worin
 60 R₁ Alkyl oder Alkylsulfonyl,
 R₂ Dialkylamino, Monoalkylamino oder eine 5- oder 6gliedrige Cycloalkylaminogruppe und
 n 1, 2 oder 3 ist,
 wobei an die Benzolringe unter Bildung von Naphthalinstrukturen ein zweiter Benzolring kondensiert sein kann
 (bekannt sind derartige Farbstoffe z. B. aus US 43 40 973) und/oder
 65 e) Azofarbstoffe, beispielsweise der Formel VI



worin

R₁ Alkyl

R₂ Alkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl oder Alkyloxycarbonyl und

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

wobei an die Benzolringe unter Bildung von Naphthalinstrukturen ein zweiter Benzolring kondensiert sein kann (bekannt sind derartige Farbstoffe z. B. aus JP-OS 56-104 984) verwendet. 5

Durch geeignete Wahl der Farbstoffkomponenten und der relativen Farbstoffkonzentrationen können die erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme den verschiedensten Anwendungsbereichen angepaßt werden.

Für Indoor-Anwendungen werden vorzugsweise Anthrachinon-, Naphthochinon- und/oder Perylen-Farbstoffe verwendet. 10

Für Outdoor-Anwendungen werden vorzugsweise Azofarbstoffe und/oder Naphthochinonfarbstoffe verwendet.

Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme enthalten in der Regel 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 7 Gewichtsprozent pleochroitische Farbstoffe.

Für die Beleuchtungsartunabhängigkeit und insbesondere für die Schichtdickenunabhängigkeit ist es von grundlegender Bedeutung, daß die pleochroitischen Farbstoffe des erfindungsgemäßen Guest-Host-Systems einen geeigneten Teil des sichtbaren Spektrums abdecken und daß die Absorption in diesem Bereich mehr oder weniger konstant ist. 15

Hierzu verwendet man die sogenannte metamerische Anpassung, wie sie z. B. von T. J. Scheffer (J. Appl. Phys. 53, 257 (1982)) beschrieben wurde. Dabei wird jeder Farbe ein Vektor, ausgehend vom Farbpunkt für Schwarz zugeordnet. 20

Die normale Beleuchtung wird durch die internationale Standardbeleuchtung CIE-A (Glühlampenlicht) und CIE-D65 (mittleres Tageslicht) ersetzt. Die Bedingung der Achromasie für diese beiden extremen Beleuchtungen gewährleistet auch bei anderen Beleuchtungen, daß die Anzeige achromatisch bleibt. Die Farbe kann in einem Diagramm (Farbebene) dargestellt werden, wobei die Farbkoordinaten so gewählt werden, daß für das menschliche Auge gleiche Farbdifferenzen auch gleichen Abständen im Farbdiaagramm entsprechen. Hier wurde das 1976 CIE-UCS Farbdiaagramm verwendet. Eine bevorzugte schwarze Mischung wird beispielsweise dadurch erreicht, daß die Farbstoffkonzentrationen so gewählt werden, daß Δu und Δv für alle Beleuchtungsarten Null werden. 25

Will man Farbunterschiede durch Zahlen ausdrücken, so kann man die gemessenen CIE-Farbwerte mit Hilfe einer Farbabstandsformel in einen Farbabstand ΔE umrechnen, welcher ein Maß für den visuell empfundenen Farbunterschied ist. Das menschliche Auge eines Normalbetrachters kann Farbabstände kleiner als 1 nicht wahrnehmen. Die zulässige technische Toleranz für Farbabstände liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 0 und 5. 30

Die bei den erfindungsgemäßen elektrooptischen Anzeigeelementen erhaltenen Farbabstände ΔE sind kleiner als 5, vorzugsweise kleiner als 1, insbesondere kleiner als 0,5. Insbesondere sind diese Farbabstände beleuchtungsart- und schichtdickenunabhängig, d. h. die Änderungen der Farbabstände bei Variationen der Beleuchtungsart und/oder der Schichtdicke des elektrooptischen Anzeigeelementes sind kleiner als 1 und somit vom menschlichen Auge nicht zu erkennen. 35

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponente gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. 40

Die Flüssigkristallmischungen enthalten darüber hinaus einen oder mehrere pleochroitische Farbstoffe und einen oder mehrere chirale Dotierstoffe. Diese Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. 45

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Es bedeuten: 50

S—N Phasenübergangs-Temperatur smektisch-nematisch,

Klp. Klärpunkt,

Visk. Viskosität bei 20° (mPa · s). 55

Vor- und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

In einer nematischen Flüssigkristallmischung mit folgenden Parametern: 60

- Klärpunkt: 97,9°
- Viskosität: 27,6 mPa · s (20°)
- $\Delta \epsilon$: -4,8
- Δn : 0,075

und bestehend aus: 65

- 3% trans-4-(trans-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-propylphenylester),
 3% trans-4-(trans-Butylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-propylphenylester),
 3% trans-4-(trans-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(trans-4-propylcyclohexylester),
 3% trans-4-(trans-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(trans-4-pentylcyclohexylester),
 3% trans-4-(trans-Butylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(trans-4-pentylcyclohexylester),
 3% trans-4-(trans-Butylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(trans-4-propylcyclohexylester),
 18% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan,
 16% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(2,3-difluor-4-methoxyphenylester),
 16% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(2,3-difluor-4-ethoxyphenylester),
 16% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(2,3-difluor-4-ethoxyphenylester) und
 16% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(2,3-difluor-4-methoxyphenylester)

werden folgende pleochroitische Farbstoffe:

- 0,3% Azofarbstoff G 207 ($\lambda_{max} = 395$ nm, Formel VI, $R_1 = C_4H_9$, $R_2 = C_3H_7$, $n = 1$),
 0,6% Azofarbstoff G 232 ($\lambda_{max} = 443$ nm, Formel V, $R_1 = R_2 = -NHC_4H_9$, $n = 2$, $Ph_3 = 1,4$ -Naphthylen),
 0,3% Azofarbstoff G 239 ($\lambda_{max} = 520$ nm, Formel V, $R_1 = C_4H_9$, $R_2 = N(CH_3)_2$, $n = 1$, $Ph_2 = 1,4$ -Naphthylen),
 0,7% Azofarbstoff G 241 ($\lambda_{max} = 560$ nm, Formel V, $R_1 = C_4H_9$, $R_2 = N(C_2H_5)_2$, $n = 2$, $Ph_3 = 1,4$ -Naphthylen),
 2,9% eines Gemisches von Naphthochinonfarbstoffen der Formel IV (erhältlich durch Umsetzung von 4,8-Di-
 amino-1,5-naphthochinon mit äquimolaren Mengen von 4-n-Butoxyanilin, 4-n-Pentoxylanilin, 4-n-Hexyloxyanilin
 und 4-n-Heptyloxyanilin, $\lambda_{max} = 688$ nm) und
 0,8% des chiralen Dotierstoffes S-811 [p-(p-n-Hexylbenzoyloxyphenyl)-benzoesäure-(2-octylester)]

gelöst.

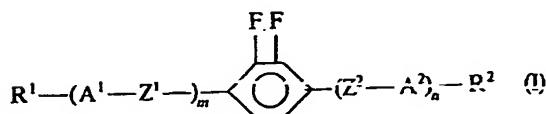
- Dieses Gemisch wird in GH-Anzeigeelement mit folgenden Parametern eingefüllt:

- Schichtdicke d : 10 μ m,
- Polysiloxanorientierungsschichten entsprechend DE 35 21 201 A.

- Das GH-Anzeigeelement zeigt überraschend guten Kontrast (Ordnungsgrad 0,74) und schnelle Schaltzeiten insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Patentansprüche

1. Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelement mit
 - zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
 - einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Verbindungen, mindestens einen chiralen Dotierstoff und mindestens einen pleochroitischen Farbstoff,
 - Elektrodenschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen auf den Innenseiten der Trägerplatten, wobei bei Anlegung eines dielektrischen Feldes die Flüssigkristallmischung von einer homöotropen in eine schraubenförmige Struktur übergeht und die Achse der Schraube dazu neigt, sich senkrecht zu den Trägerplatten auszurichten, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Flüssigkristallmischung folgenden Bedingungen genügt:
 - nematischer Phasenbereich von mindestens 60° C,
 - Viskosität von 40 mPa · s oder darunter, und
 - dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.
2. Anzeigeelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des (der) chiralen Dotierstoff(es) kleiner ist als die Menge, bei welcher in Abwesenheit eines elektrischen Feldes in der Flüssigkristallmischung eine spontane Ausbildung einer schraubenförmigen Struktur auftritt.
3. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des (der) chiralen Dotierstoff(es) so gewählt ist, daß die Steigung der schraubenförmigen Struktur nicht wesentlich kleiner ist als die Schichtdicke der Flüssigkristallmischung.
4. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ kleiner oder gleich -2 ist.
5. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine 1,4-disubstituierte 2,3-Difluorbenzolverbindung enthält.
6. Anzeigeelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die 2,3-Difluorbenzolverbindung eine 4-substituierte 2,3-Difluorphenoxy-Gruppe enthält.
7. Anzeigeelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die 2,3-Difluorbenzolverbindung eine Verbindung der Formel I ist,



worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ ersetzt sein kann, einer der Reste R^1 und R^2 auch F, Cl, CN, NCS, CF_3 oder OCF_3 ,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$ und/oder $-S-$ ersetzt sein können,

b) 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

c) Rest aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen und 1,4-Cyclohexenylen,

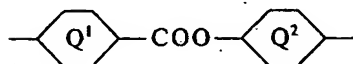
wobei die Reste b) durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung,

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, und

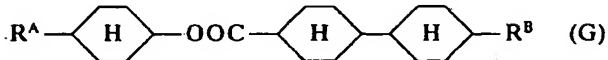
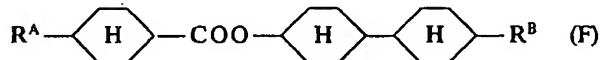
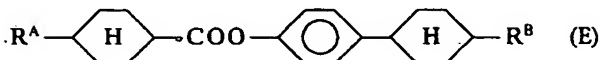
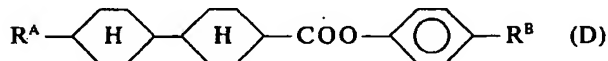
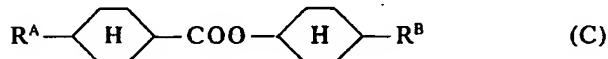
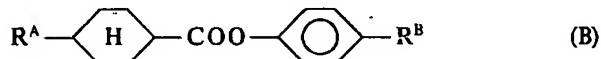
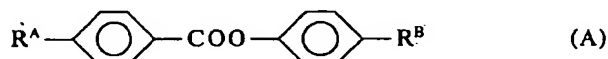
$(m + n)$ 1, 2 oder 3 bedeutet.

8. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine flüssigkristalline Verbindung mit dem Strukturelement



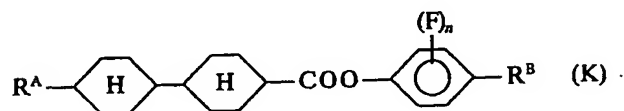
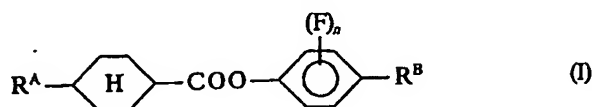
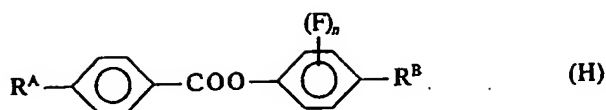
enthält, worin Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Q^1 und Q^2 2,3-Difluorphenylen ist.

9. Anzeigeelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln A bis G enthält:



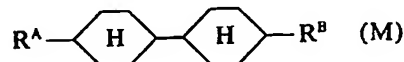
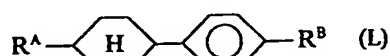
worin R^A und R^B jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ ersetzt sein kann.

10. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln H bis K enthält:



worin n 1 oder 2 ist, im Falle $n = 2$ die beiden Fluoratome benachbart sind und R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

11. Anzeigeelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der folgenden Formeln L und M enthält:



worin R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

12. Verfahren zur Herstellung eines Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelements mit kurzen Schaltzeiten und mit

- zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Verbindungen, mindestens einen chiralen Dotierstoff und mindestens einen pleochroitischen Farbstoff,
- Elektrodschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen auf den Innenseiten der Trägerplatten, wobei bei Anlegung eines dielektrischen Feldes die Flüssigkristallmischung von einer homöotropen in eine schraubenförmige Struktur übergeht und die Achse der Schraube dazu neigt, sich senkrecht zu den Trägerplatten auszurichten, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Flüssigkristallmischung folgenden Bedingungen genügt:
 - nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C ,
 - Viskosität von $40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ oder darunter, und
 - dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

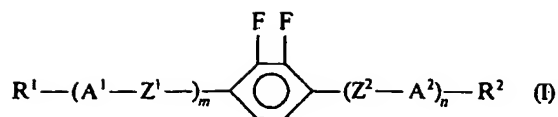
13. Flüssigkristallmischung mit mindestens zwei Komponenten zur Verwendung in Guest-Host-Flüssigkristallanzeigeelementen mit

- zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Verbindungen, mindestens einen chiralen Dotierstoff und mindestens einen pleochroitischen Farbstoff,
- Elektrodschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen auf den Innenseiten der Trägerplatten, wobei bei Anlegung eines dielektrischen Feldes die Flüssigkristallmischung von einer homöotropen in eine schraubenförmige Struktur übergeht und die Achse der Schraube dazu neigt, sich senkrecht zu den Trägerplatten auszurichten, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Flüssigkristallmischung folgenden Bedingungen genügt:
 - nematischer Phasenbereich von mindestens 60°C ,
 - Viskosität von $40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ oder darunter, und
 - dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \leq -1,0$.

14. Mischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine 1,4-disubstituierte 2,3-Difluorbenzolverbindung ist.

15. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die 2,3-Difluorbenzolverbindung eine 4-substituierte 2,3-Difluorphenoxy-Gruppe enthält.

16. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die 2,3-Difluorbenzolverbindung eine Verbindung der Formel I ist



worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann, einer der Reste R^1 und R^2 auch F, Cl, CN, NCS, CF_3 oder OCF_3 ,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{S}-$ ersetzt sein können,

b) 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

c) Rest aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen und 1,4-Cyclohexenylen,

wobei die Reste b) durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung,

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, und

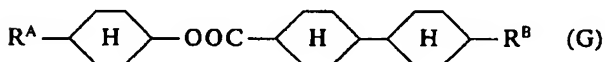
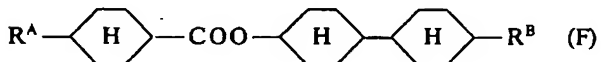
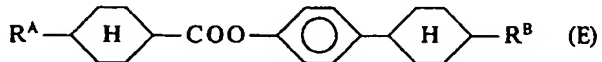
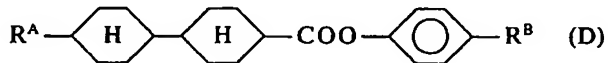
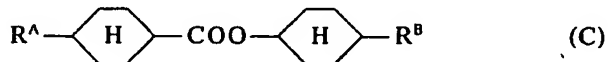
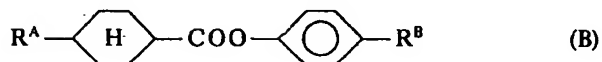
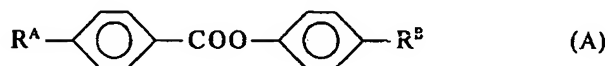
$(m+n)$ 1, 2 oder 3 bedeutet.

17. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens



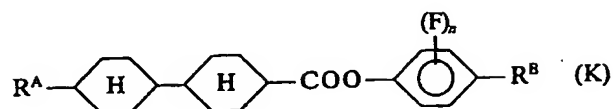
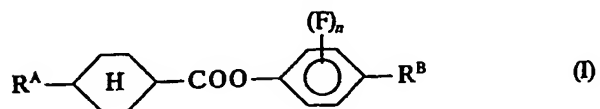
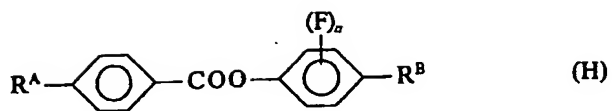
enthält, worin Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Q^1 und Q^2 2,3-Difluor-1,4-phenylen ist.

18. Mischung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln A bis G enthält:



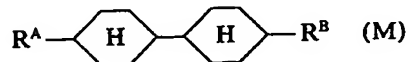
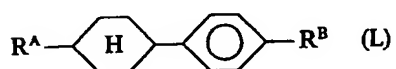
worin R^A und R^B jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten jeweils auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann.

19. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln H bis K enthält:



worin n 1 oder 2 ist, im Falle $n = 2$ die beiden Fluoratome benachbart sind und R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

20. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der nachfolgenden Formeln L und M enthält:



worin R^A und R^B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.